Ueber Meta-Benzyltoluol
und einige seiner Derivate

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

philosophischen Facultät zu Marburg

vorgelegt von

Paul Reinhold Senff

aus Halle a. S.

Marburg,

1882.

Seinem lieben Bruder

gewidmet.

Der Verfasser.

Im Jahre 1871 fand Zincke[1]), dass Halogenderivate des Toluols, Xylols etc., welche das Halogen in der Seitenkette enthalten, bei Gegenwart von Zink- oder Kupferstaub auf die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe in der Weise einwirken, dass das Halogen der ersteren mit einem Kernwasserstoffe der letzteren als Halogenwasserstoff austritt, während die Reste sich zu neuen Kohlenwasserstoffen vereinigen.

Zuerst wurde auf diesem Wege das Diphenylmethan dargestellt, welches aus Benzylchlorid und Benzol bei Gegenwart von Zinkstaub nach der Gleichung entsteht:

$$C_6H_5 . CH_2Cl + C_6H_6 = HCl + C_6H_5 . CH_2 . C_6H_5.$$

Als Toluol[2]) an Stelle von Benzol verwandt wurde, nahm die Reaktion den analogen Verlauf: es wurde Benzyltoluol erhalten:

$$C_6H_5 . CH_2Cl + C_6H_5 . CH_3 = HCl + C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . CH_3.$$

Auf die Stellung, welche die Methyl- zur Benzylgruppe an dem Benzolkern einnimmt, war aus dieser Bildungsweise nicht zu schliessen. Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs erhielt Zincke eine Benzoylbenzoësäure $C_6H_4\begin{matrix}COOH\\CO.C_6H_5\end{matrix}$.

Von Kollaritz und Mertz[3]) wurde nun durch Erhitzen von Benzoësäure und Toluol mit Phosphorsäureanhydrid ein festes und ein flüssiges Tolylphenylketon erhalten. Die krystallisirte Modification lieferte bei der Oxydation Zinckes Benzoylbenzoësäure, beim Erhitzen mit Natronkalk Benzol und Paratoluylsäure. Dadurch waren das feste Tolylphenylketon und somit Zinckes Benzoylbenzoësäure als Para-Verbindungen erkannt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 159, 367.
[2]) Daselbst, 161, 93.
[3]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. VI. 537.

Von Zincke und Plaskuda[1]) wurde kurz darauf in dem Oxydationsprodukt des Benzyltoluols eine isomere Säure aufgefunden. Dieselbe wurde später von Rotering eingehend untersucht, welcher sie durch Oxydation des oben erwähnten flüssigen Tolylphenylketons darstellte.

Behr und van Dorp[2]) erhielten durch Ueberleiten der Dämpfe dieses flüssigen Tolylphenylketons über erhitztes Bleioxyd Anthrachinon, und über glühenden Zinkstaub Anthracen. Hierdurch wurde wahrscheinlich, dass das Keton und somit die zweite Benzoylbenzoësäure Ortho-Verbindungen seien. Die Wahrscheinlichkeit wurde fast zur Gewissheit durch die Untersuchungen Roterings[3]), welcher durch Reduction der Säure mit Natriumamalgam, oder mit Zink und Salzsäure nicht die Benzhydrylsäure, sondern das innere Anhydrid derselben erhielt:

$$C_6H_4 \begin{cases} .CO \\ .CH.O \end{cases} \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} .C_6H_5 .$$

Es hatte also Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls stattgefunden, was nach den bisherigen Untersuchungen nur bei in der Ortho-Stellung befindlichen Gruppen eintritt.

Durch Friedel und Crafts[4]) wurde endgültig bewiesen, dass die Plaskuda'sche Säure die Ortho-Verbindung ist, da sie dieselbe aus Phtalsäureanhydrid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhielten.

Als weiterer Beweis für diese Constitution kann gelten, dass v. Pechmann[5]) Phtaleïnartige Verbindungen dieser Säure mit Phenol-Rosorcin und Pyrogallol darstellte.

Zur Geschichte beider Säuren ist noch anzuführen, dass W. Hemilian[6]) die Ortho-Säure erhielt durch Oxydation des Diphenylen-Diphenylmethans; R. Fittig[7]) erhielt die Ortho-Säure durch Oxydation der Isatropasäure mittelst Chromsäure.

---

[1]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. VI, 906.
[2]) Daselbst VI, 754.
[3]) Daselbst IX, 631, und Rotering, Inaug.-Dissertation, Jena, 1875.
[4]) Daselbst XII, 289.
[5]) Daselbst XIV, 1859.
[6]) Daselbst XI, 838.
[7]) Daselbst XII, 1740.

Neben der Ortho-Säure fand Rotering (loc. cit) unter den Oxydationsprodukten des flüssigen Tolylphenylketons eine Säure von 161° und eine solche von 142—145° Schmp. Von ersterer liegen Analysen der freien Säure und des Silbersalzes, von der zweiten die der freien Säure und des Bariumsalzes vor. Sie stimmten gut für die Zusammensetzung von Benzoylbenzoësäuren. Danach würden also vier solche vorliegen, was mit den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen über Bi-Derivate des Benzols im Widerspruche steht. Rotering nahm deshalb an, dass die zweite Säure mit dem ungenauen Schmelzpunkte ein Gemisch von zwei oder drei isomeren Säuren sei, welche sich nur schwer trennen lassen.

E. Ador [1]) hat später die Meta-Säure dargestellt aus dem Chlorid der Isophtalsäure und Benzol mit Aluminiumchlorid. Seine Angaben beschränken sich auf die Beschreibung der freien Säure, des Bariumsalzes und des Silbersalzes; sie lassen dieselbe identisch erkennen mit Roterings Säure vom Schmelzpunkt 161.

O. Doebner [2]) stellte dieselbe Säure dar aus Benzoësäure-Anhydrid und Benzoylchlorid mit Zinkchlorid; auch er beschreibt nur die freie Säure und das Silbersalz.

Wie aus dem Angeführten hervorgeht, ist die Meta-Säure noch wenig bekannt; ebenso mangelhaft sind unsere Kenntnisse des entsprechenden Kohlenwasserstoffes und des zugehörigen Ketons; über die Reduktionsprodukte der Säure liegen gar keine Mittheilungen vor, und die Natur der Rotering'schen Säure von 140—144° Schmp. ist bisher nicht aufgeklärt.

Auf die Veranlassung des Herrn Prof. Zincke unternahm ich die Untersuchung von Verbindungen der Meta-Reihe.

Als geeigneten Ausgangspunkt habe ich zunächst das Chlorid des m-Xylols, später auch noch die m-Toluylsäure benutzt und gleichzeitig einige Versuche angestellt, von der Benzoësäure aus zu der Säure zu gelangen.

Aus m-Xylylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid erhielt ich m-Benzyltoluol, welches durch die Dinitroverbindung

---

[1]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. XV, 320.

[2]) Daselbst XIV, 647.

und durch dessen Oxydationsprodukt, das Dinitro-m-tolylphenylketon näher charakterisirt ist.

Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs erhielt ich eine Säure vom ungenauen Schmelzpunkt 140—144°, augenscheinlich identisch mit der Rotering'schen Säure von gleichem Schmelzpunkte. Es war ein Gemisch von p- und m-Benzoylbenzoësäure, deren Trennung erst nach vielen fruchtlosen Versuchen gelang. Die reine m-Benzoylbenzoësäure schmilzt bei 161°; durch Reduktion mittelst Natriumamalgam erhielt ich daraus die m-Benzhydrylsäure: $C_6H_4\begin{matrix}COOH.\\CH.OH\end{matrix}.C_6H_5$ vom Schmp. 121 und die m. Benzylbenzoësäure $C_6H_4\begin{matrix}COOH\\CH_2\end{matrix}C_6H_5$ vom Schmp. 107—108°.

Ferner wurde bei der Oxydation des m-Benzyltoluols das m-Tolylphenylketon als bei 314—316° siedendes Oel erhalten.

Wenig m-Benzoylbenzoësäure bildet sich ferner:

1) Bei der Oxydation des Produkts der Einwirkung von Wasser auf Benzylchlorid neben viel p- und wenig o-Säure.

2) Bei der Einwirkung von Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid auf Benzoësäure-Aether und Benzoylchlorid.

Unter den Oxydationsprodukten des Zincke'schen Benzyltoluols konnte ich m-Säure nicht nachweisen.

Die m-Benzylbenzoësäure wurde ferner erhalten aus einfach gebromter Toluylsäure $C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\COOH\end{matrix}$ und Benzol mit Aluminiumchlorid.

Die Einwirkung von Benzoësäure-Aether, resp. Benzoësäure-Anhydrid auf Benzylchlorid mit Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid nimmt nicht den gewünschten Verlauf: Benzylchlorid wird condensirt, ohne dass jene anderen beiden Körper in die Reaktion eintreten.

m-Benzyltoluol. $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde bereits von Ador und Rilliet [1]) durch Reduktion von aus m-Toluylsäurechlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid dargestellten m-Tolylphenylketon mittelst Jodwasserstoff und Phosphor erhalten. Zur Darstellung grösserer Mengen eignet sich diese Methode offenbar nicht. Ich schlug folgenden Weg ein: Käufliches Xylol wurde in das Xylylchlorid übergeführt und aus diesem mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid m. Benzyltoluol erhalten:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_2Cl\end{matrix} + C_6H_6 = HCl + C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_2.C_6H_5\end{matrix}$$

Darstellung des Xylylchlorids.

Xylol wurde in einer geräumigen tubulirten Retorte mit aufwärts gerichtetem Kühler zum Sieden erhitzt und in die Dämpfe durch Schwefelsäure getrocknetes Chlor geleitet. Nach einigen Stunden wurde der Prozess unterbrochen, das Produkt destillirt und das unter 165° Uebergehende von Neuem behandelt wie eben beschrieben. Das Einleiten von Chlor wurde so oft wiederholt, bis beim erneuten Destilliren nur wenig unter 165° überging. Die verschiedenen über 165° siedenden Mengen wurden vereinigt und wiederholt fraktionirt. Das bei 190°—200° Uebergehende wurde zur Darstellung des m-Benzyltoluols verwandt.

Aus 1500 gr. Xylol wurden über 1400 gr. Chlorid erhalten.

Der Chlorstrom ist so zu reguliren, dass sämmtliches Chlor im Bauche der Retorte absorbirt wird, damit nicht überschüssiges Chlor im Kühlrohr auf wieder condensirtes, erkaltetes Xylol einwirkt, in welchem Falle es in den Kern substituirend eintreten würde.

---

[1]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. XII, 2300.

Die Mündung des Chloreinleitungsrohrs muss weit über der Oberfläche des siedenden Xylols sich befinden, damit möglichst wenig des entstandenen Monochloriddampfes mit Chlor in Berührung kommt und so nicht weitere Substitutionsprodukte entstehen. Vollständig ist natürlich die Bildung des Dichlorids nicht zu vermeiden. Ich erhielt immer eine kleine Menge von bei 210°—250° siedendem Destillat, aus welchem sich bei Winterkälte Krystalle abschieden, die nach entsprechender Reinigung bei 100° schmolzen und sich identisch erwiesen mit dem zuerst von Lauth und Grimaux [1]) dargestellten p-Xylol-Dichlorid.

Ausserdem werden höher siedende, theerartige Produkte erhalten, die vielleicht höher chlorirtes Xylol enthalten, wahrscheinlich aber hauptsächlich durch Condensation von Chlorid allein und von Chlorid mit Xylol entstehen. Fernhalten jeder Verunreinigung bei der Darstellung ist von grossem Einfluss auf die Entstehung dieser hochsiedenden Produkte. Als bei einer Darstellung zufällig ein Theil eines Gummistopfens von der Flüssigkeit aufgelöst war, erhielt ich kein unverändertes Xylol und kein Chlorid, sondern die Hälfte siedete nach mehrmaligem Fraktioniren bei 298°—302° (Thermometerkugel im Dampf), war also offenbar ein Gemisch von isomeren Xylyl-Xylolen: $C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}-C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, die andere Hälfte bestand aus noch höher siedenden Produkten.

Darstellung des Metabenzyltoluols.

Da bereits früher von Klippert [2]) die Synthese mittelst Zinkstaub erfolglos versucht worden war, indem allein das Chlorid Chlorwasserstoff abspaltete und das Benzol gar nicht in Reaktion trat, wendete ich statt Zink das von Friedel und Crafts [3]) mit Erfolg für diese Synthesen eingeführte Aluminiumchlorid an.

Die Bedingungen für die beste Ausbeute konnten nur liegen
in der Menge des angewandten Aluminiumchlorids;
in den relativen Mengen, in welchen Xylylchlorid und Benzol angewandt werden;

[1]) Ann. Chem. Pharm. 145, 115.
[2]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. IX, 1766.
[3]) Daselbst X, 1180.

in der Höhe der Temperatur, welcher das Reaktionsgemisch ausgesetzt wird.

Zur Feststellung dieser Bedingungen dienten folgende Versuche:

Gerade so, wie wenig Zink hinreicht um starke Abspaltung von Chlorwasserstoff zu veranlassen, ist auch eine relativ geringe Menge Aluminiumchlorid genügend, wie aus den unten folgenden Belegen ersichtlich ist.

Höchst wichtig sind die Mengenverhältnisse des Xylylchlorids und Benzols. Als Beide im Verhältnisse der Molekulargewichte angewandt wurden, erhielt ich nur ganz wenig Benzyltoluol; fast Alles war in hochsiedende Produkte übergegangen. Unter sonst gleichen Umständen gaben 200 gr Chlorid:

a) mit 200 gr. Benzol und 3 gr. Aluminiumchlorid nach Abdestilliren des Benzols 18 gr. bei 130°—230° Uebergehendes (unverändertes Chlorid) 28 gr. rohes Benzyltoluol; 52 gr Hochsiedendes;

b) mit 400 gr. Benzol und 3 gr. Aluminiumchlorid, 15 gr. Chlorid, 58 gr. Benzyltoluol, 35 gr. Hochsiedendes.

In der Folge wurde gewöhnlich das 7—8 fache Gewicht des Chlorids an Benzol angewandt, wodurch sich die Ausbeute noch wesentlich verbesserte. Die Wirkung des grossen Ueberschusses von Benzol ist leicht zu verstehen; er bewirkt: dass möglichst wenig Xylylchlorid unter sich in Berührung kommt, sich also nicht allein condensiren kann; dass wenig Chlorid viel Benzol findet, dass also möglichst nur ein Chloridrest in ein Benzol eintritt; dass möglichst wenig von dem neu gebildeten Benzyltoluol mit Chlorid reagirt.

Aus dieser Betrachtung ergiebt sich noch die Vorsichtsmassregel, das Reaktionsprodukt nach dem Abgiessen vom Aluminiumchlorid mit Wasser auszuschütteln. Wahrscheinlich bildet Aluminiumchlorid mit Benzol, resp. Xylylchlorid intermediäre, in der Flüssigkeit lösliche Verbindungen, welche während und nach dem Abdestilliren des Benzols in dem ungünstigen Sinne wirken, wie eben ausgeführt wurde, dagegen durch Wasser zerstört werden. War nicht mit Wasser ausgeschüttelt worden, so trat in der That beim Destilliren starke Abspaltung von Chlorwasserstoff ein

was im anderen Falle nicht zu bemerken war, die Ausbeute war dementsprechend besser beim Ausschütteln mit Wasser.

Erwärmen des Reaktionsgemisches ist ohne erheblichen Einfluss auf die Ausbeute, nur wird dadurch die Reaktion beschleunigt. Eine Mischung von 60 gr. Xylylchlorid mit 300 gr. Benzol wurde halbirt und jeder Hälfte genau gleichviel, ca. 3 gr. Aluminiumchlorid zugesetzt. Der eine Theil wurde auf dem Wasserbade nahe zum Sieden erhitzt, der andere in kaltes Wasser gestellt. Nach sechs Stunden wurde die Einwirkung durch Eingiessen in kaltes Wasser unterbrochen. Es wurden erhalten:

1) aus dem erwärmten Theile:
9 gr. Chlorid, 19 gr. Benzyltoluol, 6 gr. Hochsiedendes;
2) aus dem kalt gehaltenen Theile:
9 gr. Chlorid, 17 gr. Benzyltoluol, 7 gr. Hochsiedendes.

Die angeführten Versuche lassen zur Darstellung des m-Benzyltoluols folgenden Weg als den geeignetsten erscheinen. Xylylchlorid wird mit dem 6—8fachen Gewicht Benzol gemischt, einige gr. Aluminiumchlorid zugesetzt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Wenn die Chlorwasserstoff-Entwickelung nach Verlauf einiger Stunden nur noch schwach ist, wird das Produkt mit Wasser wiederholt ausgeschüttelt, vom Wasser getrennt, das Benzol abdestillirt und das Uebrigbleibende fraktionirt. Das bis 230° Uebergehende wird, als wesentlich aus unverändertem Xylylchlorid bestehend, zu neuen Synthesen verwandt.

Bei der Fraktionirung des über 230° Siedenden ging das Meiste bei 260—290° über; es wurde jedoch beim ersten Destilliren bis 340° und höher aufgefangen, da die hochsiedenden Produkte nicht unbeträchtliche Mengen des Benzyltoluols zurückhalten. Das über 340° Siedende wurde zurückgestellt.

Das bei 260—340° Uebergehende wurde zuerst von 10 zu 10°, dann von 4 zu 4° fraktionirt. Von 260—280° gingen von 4 zu 4° fast gleiche Mengen über; selbst nach wochenlang fortgesetzter Fraktionirung war keiu konstanter Siedepunkt zu erzielen; er sank vielmehr von 272—275° wo zuerst etwas mehr sich anhäufte bis auf 264—268°, ohne doch hier wirklich konstant zu bleiben.

Diese Inkonstanz, die bei den Produkten verschiedener Darstellungen beobachtet wurde, deutete auf eine Beimengung, welche durch fraktionirte Destillation vom Benzyltoluol sich nicht trennen liess. Die Fraktion 264—268° wurde schliesslich über metallischem Natrium destillirt; Chlor konnte nicht nachgewiesen werden, weder durch Glühen mit Kalk, noch nach der Carius'schen Methode. Die Analysen von Produkten verschiedener Darstellungen lieferten folgende Resultate:

1) 0,2594 im offenen Rohr mit Cu O + O verbrannt, gaben 0,8507 CO_2 und 0,1918 H^2O = 89,44 % C und 8,21 % H.

2) 0,2090 im geschlossenen Rohr mit Cu O + O verbrannt, gaben 0,6890 CO_2 und 0,1592 H_2O entspr. 89,91 % C und 8,46 % H.

3) 0,1903 ebenso verbrannt, gaben 0,6286 CO_2 und 0,1410 H_2O entspr. 90,09 % C und 8,23 % H.

4) 0,2455 Substanz, ebenso verbrannt, lieferten 0,801 CO_2 und 0,1793 H_2O entspr. 89,99 % C und 8,11 % H.

	Gefunden:				Berechnet für $C_{14}H_{14}$
C	89,44	89,91	90,09	88,99	92,31
H	8,21	8,46	8,23	8,11	7,69

Diese Analysen stellten ausser Zweifel, dass dem Benzyltoluol ein sauerstoffhaltiger Körper beigemengt war. Um zu konstatiren, ob vielleicht, trotz Klipperts früheren Misserfolgs mit Zinkstaub ein reineres Produkt zu erhalten sei, wurde Xylylchlorid mit dem achtfachen Gewicht Benzol und einigen Gramm Zinkstaub schwach erwärmt. Nachdem die reichliche Salzsäureentwickelung nachgelassen hatte, wurde das Produkt wie früher behandelt. In der That wurde Benzyltoluol erhalten, wenn auch die Ausbeute beträchtlich geringer war als bei Anwendung von Aluminiumchlorid. Nach mehrmaligem Fraktioniren, wobei ebenfalls kein konstanter Siedepunkt zu erzielen war, wurde eine Probe der Fraktion 270—272° über Natrium destillirt und analysirt:

1) 0,1674 gaben, im geschlossenen Rohre mit Cu O + O verbrannt 0,5469 CO_2 und 0,1216 H^2O, entspr. 89,10 % C und 8,07 % H.

2) 0,1740 im geschlossenen Rohre mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,5698 CO_2 und 0,1280 H^2O entspr. 89,31 % C und 8,17 % H.

3) 0,1810 mit chromsaurem Blei in der Reibschale gemischt und im geschlossenen Rohr verbrannt: 0,5939 CO_2 und 0,1364 H_2O entspr. 89,48 % C und 8,37 % H.

	Gefunden			Berechnet für $C_{14} H_{14}$
C	89,10	89,31	89,48	92,31
H	8,07	8,17	8,37	7,69

Die Entstehung der sauerstoffhaltigen Beimengung ist also nicht bedingt durch die Anwendung von Aluminiumchlorid. Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird dieselbe zerstört; doch ist hierdurch kein Mittel gegeben zur vollständigen Reinigung, da die Zerstörung dieser Beimengung mit der Oxydation des Kohlenwasserstoffs nahezu gleichen Schritt hält.

Ich führe hier im Voraus die Analysen des nach der Oxydation auf später zu beschreibende Weise wieder gewonnenen Kohlenwasserstoffs an:

1) 0,1850, im offenen Rohre mit Cu O + O verbrannt, gaben 0,6212 CO_2 und 0,1312 H_2O entspr. 91,57% C und 7,87% H.

2) 0,1985, ebenso verbrannt, gaben 0,6690 CO_2 und 0,1372 H_2O entspr. 91,91% C und 7,68% H.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14} H_{14}$
C	91,57	91,91	92,31
H	7,87	7,68	7,69

Ador und Rilliet [1]) hatten bei der Synthese des Xylols aus Chlormethyl und Toluol mit Aluminiumchlorid ebenfalls eine sauerstoffhaltige Beimengung erhalten, die sie durch längeres Kochen mit metallischem Natrium zerstörten. Den gleichen Weg schlug ich mit gutem Erfolge ein [2]). Der bei 260—280° siedende

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges. XII, 329.

[2]) Aufschluss über die sauerstoffhaltige Beimengung können folgende Versuche geben. 200 gr. Benzol wurden mit 15 gr. $Al_2 Cl_6$ gekocht; es trat sofort deutliche Entwickelung von H Cl ein. Nach einigen Stunden wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, der grösste Theil des Benzols abdestillirt, der dunkel gefärbte Rückstand mit Natronlauge ausgeschüttelt, dieselbe mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren desselben hinterblieb ein geringer öliger Rückstand, der am Geruch und durch Darstellung der Tribromverbindung als Phenol erkannt wurde. — Durch Erwärmen von m-Benzyltoluol mit $Al_2 Cl_6$ auf dem Wasserbade und Behandeln des Reaktionsprodukts wie vorher wurde ebenfalls ein phenolartig riechender Körper erhalten, zur näheren Untersuchung aber zu wenig. Es dürfte dies jene sauerstoffhaltige Beimengung des Kohlenwasserstoffs sein, wahrscheinlich ein Phenol desselben.

Die Entstehung dieses Körpers ist vielleicht so zu erklären, dass, (wie schon Friedel annahm) die Kohlenwasserstoffe mit $Al_2 Cl_6$ unter Aus-

Kohlenwasserstoff wurde mit metallischem Natrium fünf Stunden lang gekocht, vom Natrium getrennt und fraktionirt. Nach viermaliger Fraktionirung ging der grösste Theil bei 268—270° über.

Analysen:

1) 0,2176, im offenen Rohr mit Cu O + O verbrannt, gaben. 0,7347 CO_2 und 0,1546 H_2O entspr. 92,08% C und 7,75% H.

2) 0,1056, ebenso verbrannt, lieferten 0,3577 CO_2 und 0,0760 H_2O entspr. 92,38% C und 7,99% H.

	Gefunden		Berechnet für C_{14} H_{14}
C	92,08	92,38	92,31
H	7,75	7,99	7,69

Das m-Benzyltoluol ist eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, die in Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform, Eisessig leicht löslich ist, bei Winterkälte nicht fest, sondern nur dickflüssiger wird. Das spec. Gewicht ist bei 17,5° 0,997; der Siedepunkt liegt bei 447 mm Barometerstand bei 269° (Thermometerkugel im Dampf); bei 275° (Quecksilberfaden im Dampf). Ador und Rilliet[1]) geben den Siedepunkt zu 268—269,5° an.

Das m-Benzyltoluol stimmt also in allen Eigenschaften mit dem Zincke'schen Benzyltoluol, welches die p- und o-Verbindung enthält, überein; nur der Siedepunkt liegt bei jenem um 5° tiefer, als bei diesem.

Untersuchung der hochsiedenden Produkte.

Ein Vorversuch zeigte, dass bei der Destillation der über 340° siedenden Nebenprodukte reichlich Benzyltoluol auftrat;

---

tritt von HCl einen Körper geben, wie $C_6H_5 . Al_2Cl_5$. Dieser wird dann (wenigstens theilweise) durch Wasser nach der Gleichung zerlegt:

$$C_6H_5 . Al_2Cl_5 + 7\,H_2O = C_6H_5OH + Al_2(OH)_6 + 5\,HCl + H_2,$$

während möglicherweise der grösste Theil unter Rückbildung von Benzol zerfällt:

$$C_6H_5Al_2Cl_5 + H_2O = C_6H_6 + Al_2(OH)_6 + 5\,HCl.$$

Bei Anwendung von Zink muss man annehmen, dass zunächst aus Zink und Chlorid Zinkchlorid entsteht, welches dann analoge Verbindungen bildet, die in demselben Sinne zersetzt werden.

Der hypothetische Körper $C_6H_5 . Al_2Cl_5$ ist nach Friedel als Vermittler der Synthese anzusehen:

$$C_6H_5Al_2Cl_5 + C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_2Cl\end{matrix} = Al_2Cl_6 + C_6H_4\begin{matrix}H_3\\CH_2\end{matrix}C_6H_5.$$

[1]) Siehe Seite 6.

hauptsächlich aus diesem Grunde untersuchte ich dieselben etwas eingehender. Da meine Resultate ganz analog denen sind, welche Weber [1]) bei der Untersuchung der Nebenprodukte von der Darstellung des Zinckeschen Benzyltoluols erhielt, gebe ich nur kurz die erhaltenen Produkte an. Ich erhielt:

1) eine kleine Menge m-Xylol, als solches erkannt durch den Siedepunkt, 2 Elementar-Analysen und durch die bei 175° schmelzende Trinitroverbindung;

2) eine bedeutende Menge m-Benzyltoluol, das, nach 2 Analysen zu urtheilen, ebenfalls jene sauerstoffhaltige Beimengung enthielt;

3) eine bei 392°—396° siedende, schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit, die in Alkohol, Aether, Eisessig leicht löslich war. Dem Siedepunkte und dem Resultate zweier Elementar-Analysen nach lagen Dixylylbenzole vor;

4) einen anthracenartigen Kohlenwasserstoff, den ich nicht ganz rein erhalten konnte, wahrscheinlich Dimethylanthracen. Der Schmelzpunkt schwankte bei verschiedenen Darstellungen von 210°—220°. Durch Oxydation der essigsauren Lösung mit Chromsäure wurde ein schwach gelb gefärbter Körper erhalten, dem durch kohlensaures Natron kein saurer Bestandtheil zu entziehen war. Er sublimirte in Nadeln vom Schmp. 155—160.

Xylol, Benzyltoluol und Dimethylanthracen sind als Zersetzungsprodukte von Condensationsprodukten des Xylylchlorids und von Trixylylbenzolen aufzufassen. Die Begründung dieser Ansicht liegt zu weit ab von dem Zwecke dieser Arbeit; ich muss in Bezug darauf auf die citirte Abhandlung von Weber und auf Zinckes Erklärung der Einwirkung von Wasser auf Benzylchlorid [2]) verweisen.

Nitroderivate des m-Benzyltoluols.

Zur Charakterisirung des neuen Kohlenwasserstoffs, zur Unterscheidung von den im Zincke'schen Benzyltoluol enthaltenen Isomeren stellte ich folgende Nitroderivate dar. Versuche wurden

---

[1]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. VII, 1153.

[2]) Daselbst VII, 279.

in mannigfacher Abänderung angestellt, dennoch gelang es mir nur, das Dinitrobenzyltoluol und daraus durch Oxydation das Dinitrotolylphenylketon zu erhalten.

Dinitro-m-benzyltoluol. $C_{14} H_{12} (N O_2)_2$. Benzyltoluol wurde in kleinen Mengen mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 ungefähr auf 90° erwärmt und unter beständigem Umrühren so lange auf dieser Temperatur erhalten, bis die reichliche Entwickelung rother Dämpfe aufgehört hatte. Das durch Eingiessen in kaltes Wasser abgeschiedene, ölige Reaktionsprodukt schied nach einiger Zeit Krystalle ab. Dieselben wurden mit kaltem Aether von dem anhangenden Oele befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist sehr gering. Das Dinitro-m-benzyltoluol schmilzt bei 141°, ist in Benzol, heissem Alkohol oder Eisessig leicht löslich und krystallisirt daraus in langen, feinen farblosen Nadeln. Das von Zincke und Milne[1]) durch Behandeln des p. Kohlenwasserstoffs mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. erhaltene Dinitro-p-Benzyltoluol schmilzt bei 137°.

Analysen.

1) 0,1789, im geschlossenen Rohr verbrannt, gaben 0,4019 $C O_2$ und 0, 0780 $H_2 O$ entspr. 61,27% C u. 4,84% H,

2) 0,1417 gaben, nach Dumas verbrannt 12,00 cc N bei 12° C. und 747 mm Barometerstand. = 9,88% N.

Gefunden		Berechnet für $C_{14} H_{12} (N O_2)_2$
C	61,27	61,76
H	4,84	4,41
N	9,88	10,33

Dinitro-m-tolylphenylketon. Dinitrobenzyltoluol wurde in Eisessig gelöst, mit Chromsäure einige Zeit gekocht, das Oxydationsprodukt durch Wasser ausgefüllt, mit kohlensaurem Natron gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 145°, löst sich leicht in Benzol, Chloroform, heissem Eisessig oder Alkohol. Aus letzterem krystallisirt es in spiessigen Nadeln, aus Eisessig in kurzen glänzenden Prismen.

---

[1]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. V, 684.

(Das auf ähnliche Weise von Zincke und Plaskuda[1]) dargestellte Dinitro-p-tolylphenylketon schmilzt bei 126° — 127°.)

Analysen.

1) 0,2147 gaben 0,4614 CO_2 und 0,0727 H_2O entspr. 58,61% C u. 3,75% H.

2) 0,2208 gaben 19,1 cc N bei 14° C u. 742 mm Ba = 9,93% N.

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O(NO_2)_2$
C 58,61	58,74
H 3,75	3,49
N 9,93	9,79.

[1]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. VII, 983.

Oxydation des m-Benzyltoluols.

Der Kohlenwasserstoff wurde theils durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure, theils durch Salpetersäure oxydirt. Die Anwendung der letzteren ist zur Darstellung der Benzoylbenzoësäure durchaus nicht zu empfehlen. Ich übergehe dieselbe hier und werde bei Besprechung der Benzylsäure kurz darauf zurückkommen.

Benzyltoluol wurde in Mengen von 10 gr. mit einem Gemisch von 60 gr. Kaliumbichromat, 90 gr. Schwefelsäure und 270 gr. Wasser 2 — 3 Tage am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten bildete das Oxydationsprodukt einen harzigen Kuchen, der aus unoxydirtem Kohlenwasserstoffe, Keton, Säuren und Chromoxyd bestand. Er wurde auf dem Wasserbade mit verdünnter Natronlauge digerirt, filtrirt, gut ausgewaschen und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Die dadurch abgeschiedene Säure wurde in Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht und nach dem Ausfällen wiederholt aus heissem Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt war, umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Säure lag bei 140—144°. Dieser Umstand, sowie ihr Aussehen liessen auf keinen einheitlichen Körper, sondern auf ein Gemisch schliessen. Ein konstanter Schmelzpunkt war auch durch sehr häufiges Umkrystallisiren nicht zu erzielen. Fraktionirte Krystallisation einer Probe aus heissem Wasser gab Fraktionen, die zwischen 135 und 180° schmolzen.

Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs durch Salpetersäure erhielt ich Säure von demselben Schmelzpunkte. Durch Auskochen der Kochsalze mit absolutem Alkohol ging eine kleine Menge derselben in Lösung. Nach sehr häufigem Umkrystallisiren lieferte diese eine Säure vom Schmelzpunkt 161, die sich als m-Benzoylbenzoësäure erwies. Die Hauptmenge der

Kalksalze war durch absoluten Alkohol nicht gelöst worden; die daraus abgeschiedene Säure hatte den unveränderten inconstanten Schmelzpunkt 140—144°. Eine vollständige Trennung war also auf diesem Wege nicht zu erzielen.

Die Vermuthung, dass eine durch Oxydation aus der sauerstoffhaltigen Beimengung des Kohlenwasserstoffes entstandene Säure beigemischt sei, bestätigte sich nicht: auch Benzyltoluol, welches, wie oben angeführt, durch Kochen mit Natrium von der Beimengung befreit worden war, gab bei der Oxydation ein Produkt von gleichem Schmelzpunkt.

Vollkommen befriedigende Resultate wurden erhalten durch Ueberführung in die leicht zu reinigende Benzhydrylbenzoësäure und Rückoxydation derselben. Die durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhaltene, durch Behandeln der alkalischen Lösung mit Thierkohle und öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Säure wird mit Natriumamalgam und soviel Wasser behandelt, dass sich nach einiger Zeit Alles gelöst hat. Nach 24 Stunden erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von feinen Nadeln, welche durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt werden. Sie bestehen aus dem Natriumsalz der m-Benzhydrylbenzoësäure. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle wird es rein erhalten. Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure geht die daraus abgeschiedene Säure leicht und ohne Verlust in reine m-Benzcylbenzoësäure über.

Durch Einengen der von dem benzhydrylsauren Natrium getrennten Mutterlauge konnte noch eine kleine Menge des Salzes erhalten werden. Die Mutterlauge lieferte nach der Oxydation eine Säure, die nach entsprechender Reinigung als p-Benzoylbenzoësäure vom Schmelzpunkt 194° sich erwies. Eine andere Säure war nicht nachzuweisen. Obgleich die Menge der p-Säure nur gering war, zeigte sich doch, dass nur sie es ist, welche mit der m-Säure jenes Gemenge von 140—144° Schmelzpunkt bildet, denn als ich viel reine m-Säure mit wenig reiner p-Säure zusammenkrystallisiren liess, erhielt ich in der That ein Produkt, welches bei 140—144° schmolz und sich vollkommen identisch erwies mit dem durch Oxydation erhaltenen.

Es dürfte wohl zweifellos sein, dass auch Roterings Säure mit demselben Schmelzpunkt identisch mit diesem Gemisch ist, dass also seine Ansicht von ihrer Zusammensetzung durch meine Versuche bestätigt ist.

Als Beispiel für die Ausbeute bei der Oxydation mag dienen, dass ich aus 30 gr. Kohlenwasserstoff 9 gr. rohe Säure, ganz wenig unverändertes Benzyltoluol und 12 gr. rohes Keton erhielt. Daraus geht hervor, dass, wie bereits Zincke[1]) nachwies, die Oxydation so verläuft, dass der Kohlenwasserstoff zunächst in Keton übergeht. Der grösste Theil desselben wird dann zu der Ketonsäure, ein nicht unbeträchtlicher Theil aber zu Benzoësäure, Kohlensäure, Wasser und Essigsäure oxydirt. Wenn es gelang, der Oxydation einen solchen Verlauf zu geben, dass zuerst die Methylgruppe des Kohlenwasserstoffs oxydirt, also zunächst Benzylsäure gebildet wurde, so musste die Ausbeute sich erheblich verbessern, da die Benzylsäure ohne jeden Verlust zu Benzoylsäure oxydirt wird.

Durch Einführung von einem Atom Brom in den Kohlenwasserstoff habe ich diese Aufgabe gelöst. Je 15 gr. Benzyltoluol wurden in einem zur Will-Varrentrapp'schen N-Bestimmung dienenden Kugelapparate im Oelbad auf 120—130° erwärmt und mit Hülfe eines Aspirators die Dämpfe von etwas mehr als der berechneten Menge (12,6 gr.) Brom hindurchgesaugt. Das Brom ward sehr rasch aufgenommen und Bromwasserstoff ward frei. Das dunkelgefärbte Reaktionsprodukt wurde ohne weitere Reinigung der Oxydation wie gewöhnlich unterworfen.

Von vornherein stand nur fest, dass bei Anwendung von Wärme das Brom in eine Seitenkette, nicht aber, ob in das Methyl oder in die CH_2-Gruppe des Benzyls treten würde. Im ersten Falle durfte bei der Oxydation nur Benzoylsäure entstehen, im letzteren war kein anderes Resultat zu erwarten, als bei der Oxydation von nicht gebromtem Benzyltoluol. Der Erfolg lehrte, dass ein H des Methyls substituirt war, denn bei der Oxydation erhielt ich aus 40 gr. gebromten Benzyltoluols 32 gr. rohe Säure (92% der theoretischen Ausbeute), dagegen kein Keton.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 161, 113.

Die Anwendung dieses Verfahrens empfiehlt sich noch dadurch, dass in höchstens 12 Stunden die Oxydation vollkommen beendigt ist.

m-Benzoylbenzoësäure. $C_6H_4\begin{matrix}COOH.\\CO.C_6H_5\end{matrix}$

Die Säure bildet, aus kalten Salzlösungen gefällt, ein lockeres, weisses krystallinisches Pulver. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol und Toluol. Aus heissem Wasser, oder aus heisser verdünnter Essigsäure wird sie in feinen, langen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, aus heissem verdünnten Alkohol krystallisirt sie in kleinen Blättchen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Färbung auf; sie schmilzt bei 161° und erstarrt sofort krystallinisch; in höherer Temperatur sublimirt sie in verästelten Blättchen. Sie krystallisirt ohne Wasser.

Analyse:

0,1270 über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,3451 CO_2 und 0,0514 H_2O entspr. 74,16% C und 4,49% H.

Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$
C	74,16	74,33
H	4,49	4,42

Das Barium-Salz wurde erhalten durch Lösen der Säure in Barytwasser und Ausfällen des Barytüberschusses mit Kohlensäure. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und wird auch von abs. Alkohol etwas aufgenommen.

Es krystallisirt mit verschiedenem Wassergehalt. Während Ador ein Salz mit 2 Mol. H_2O erhielt, bekam ich bei 2 verschiedenen Darstellungen beim Erkalten der heissen, weingeistigen Lösungen Salze mit 3, resp. 4 Mol. H_2O. Mit 3 H_2O erhielt ich es als weisses krystallinisches Pulver.

Analyse:

1) 0,2687 des lufttrockenen Salzes verloren bei 160—180° 0,229 H_2O entsprechend 8,52%.

2) 0,2456 des wasserfreien Salzes gaben 0,0965 $BaSO_4$ entsprechend 23,08% Ba.

Gefunden		Berechnet für $(C_{14}H_9O_3)_2Ba + 3H_2O$
H_2O	8,52	8,42
Ba	23,08.	23,34.

Das mit 4 H_2O krystallisirende Salz erhielt ich in Gestalt kleiner Blättchen.

Analyse:

1) 0,3192 luftrockenes Salz verlor bei 160—180° 0,3450 H_2O = 10,80%.

2) 0,2647 des wasserfreien Salzss gaben 0,1110 Ba SO_4 = 23,09% Ba.

Die Theorie verlangt für $(C_{14} H_9 O_3)_2 Ba + 4 H_2O$ = 10,92% H_2O und 23,34% Ba.

Das Calcium-Salz wurde wie das Barium-Salz dargestellt. Es ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Mit 2 H_2O erhielt ich es als weisses krystallinisches Pulver

Analyse:

1) 0,2261 des lufttrockenen Salzes verlor bei 160—180° 0,0157 H_2O = 6,94%.

2) 0,2104 wasserfreies Salz gaben 0,0601 Ca SO_4 = 8,38% C

Gefunden		Berechnet für $(C_{14} H_9 O_3)_2 Ca + {}_2 H_2O$
H_2O	6,94	6,84
Ca	8,38.	8,16.

Bei Gelegenheit der Oxydation des Benzyltoluols mit Salpetersäure erhielt ich durch Auskochen der Calciumsalze mit abs. Alkohol ein Salz, das nach häufigem Umkrystallisiren in schönen Blättchen krystallisirte, die Aehnlichkeit mit benzoësaurem Calcium hatten. Es enthielt 5 H_2O, welche über Schwefelsäure theilweise entweichen.

Analyse:

1) 0,1612 24 Stunden über H_2SO_4 getrocknetes Salz gab bei 160—180° 0,0235 H_2O = 14,58%.

2) 0,1377 wasserfreies Salz gaben 0,0389 Ca SO_4 = 8,22% Ca.

Gefunden		Berechnet für $(C_{14} H_9 O_3)_2 Ca + 5 H_2O$
H_2O	14,58	15,51
Ca	8,22	8,16.

Das Silbersalz wurde durch Fällen einer Calciumsalzlösung mit Silbernitrat als weisses amorphes Pulver erhalten, welches in heissem Wasser fast unlöslich ist. Es ist wasserfrei.

Analyse:

0,1770 bei 120° getrocknetes Salz gaben:
0,3261 CO_2 und 0,0461 H_2O, entspr. 50,28% C und 2,89% H

Das im Schiffchen gebliebene Silber wog 0,0575 gr. = 32,49% Ag.

Gefunden		Berechnet für $C_{14} H_9 O_3 Ag$
C	50,28	50,45
H	2,89	2,7
Ag	32,49	32,43.

m-Benzhydrylbenzoësäure. $C_6H_4\begin{matrix}COOH.\\CH.OH.C_6H_5\end{matrix}$

Diese Säure wird, wie oben ausführlich beschrieben, durch Reduktion der Benzoylbenzoësäure mit Natriumamalgam dargestellt. Aus den Lösungen ihrer Salze wird sie in der Regel flüssig abgeschieden, erstarrt aber bald krystallinisch. Sie ist in Wasser etwas leichter löslich, als die Benzoylsäure. Aus heissem Wasser oder aus verdünntem Alkohol erhielt ich sie in feinen kurzen atlasglänzenden Nädelchen, die zu halbkugeligen Aggregaten vereinigt sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 121°; in höherer Temperatur zersetzt sich die Säure, sie zu sublimiren gelang mir nicht. In Alkohol, Aether, Benzol löst sie sich leicht auf; mit concentrirter Schwefelsäure nimmt sie wie die p-Benzhydrylbenzoësäure eine orangerothe Färbung an, indem sie sich mit dieser Farbe in der Säure auflöst. Durch Oxydation mit der bekannten Mischung geht sie ohne Verlust in die Benzoylsäure über.

Analyse:

0,1994 bei 100° getrockneter Säure lieferten 0,5386 CO_2 und 0,0943 H_2O entspr. 73,66% C und 5,25% H.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3$
C	73,66	73,68
H	5,25	5,67.

Das Natriumsalz; $C_{14}H_{11}O_3Na + 4H_2O$ auf die bereits beschriebene Weise erhalten, krystallisirt beim Erkalten einer gesättigten heissen Lösung in feinen weissen Nädelchen: beim langsamen Verdunsten wurden grössere, dachziegelartig übereinander gelagerte Krystalle erhalten. Es bildet sehr leicht übersättigte Lösungen. Bei 90° schmilzt es im Krystallwasser, welches es erst zwischen 160—180° vollkommen abgiebt. In Alkohol ist es leichter löslich als in Wasser.

Analyse:

1) 0,2961 lufttrockenes Salz gaben bei 160—180° 0,0662 H_2O ab, entspr. 22,35.

2) 0,2299 wasserfreies Salz gaben 0,0630 Na_2SO_4 = 8,88% Na

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3Na + 4H_2O$
H_2O	22,35	22,36
Na	8,88	9,20.

Das Calcium-Salz $(C_{14}H_{11}O_3)_2Ca + 5H_2O$ wurde auf gewöhnliche Weise dargestellt und als weisses Krystallpulver erhalten. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Analyse:

1) 0,3281 lufttrockenes Salz gaben bei 160—180° 0,0498 H_2O ab, entspr. 15,17% H_2O.

2) 0,2783 wasserfreies Salz gaben 0,0770 $CaSO_4$ entspr. 8,14% Ca.

Gefunden		Berechnet für $(C_{14}H_{11}O_3)_2Ca + 5H_2O$.
H_2O	15,17	15,41
Ca	8,14	8,1.

Das Silber-Salz $C_{14}H_{11}O_3Ag + H_2O$ wurde erhalten durch Fällen der Natronsalzlösung mit Silbernitrat als weisses lockeres Pulver. In heissem Wasser ist es etwas löslich und krystallisirt daraus in feinen kurzen Nadeln.

Analyse:

1) 0,2204 über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben beim Glühen 0,0683 Ag = 30,98%; berechnet für das wasserhaltige Salz 30,59%.

2) 0,1162 über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 120° 0,0059 H^2O entsqr. 5,08%.

3) 0,1103 wasserfreies Salz hinterliessen beim Glühen 0,0359 Ag = 32,49%.

4) 0,2769 über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben bei 120° 0,0143 H_2O ab, entspr. 5,16%.

5) 0,2582 wasserfreies Salz gaben 0,4736 CO_2 und 0,0789 H_2O entspr. 50,02% C und 3,39% H.

Das rückständige Silber wog 0,0841 = 32,57% Ag.

Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3Ag + H_2O$
H_2O;	5,16	5,08	5,09
C	50,02	—	50,15
H	3,39	—	3,28
Ag	32,57	32,49.	32,26.

m-Benzylbenzoësäure. $C_6H_4\begin{matrix}COOH\\CH_2C_6H_5\end{matrix}$

Durch weitere Reduktion der Benzhydrylsäure wurde Benzylbenzoësäure erhalten. Während die Ueberführung der Benzoylsäure in Benzhydrylsäure durch Natriumamalgam in 24 Stunden vollkommen beendigt ist, geht die weitere Reduktion zu Benzylsäure viel sehwieriger von statten.

Reine Benzhydrylsäure wurde, in verdünntem Alkohol gelöst, der Einwirkung von Natriumamalgam 12 Tage überlassen. Die Flüssigkeit wurde hierauf verdünnt, filtrirt, und mit Salzsäure gefällt. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Säure war auf

110° gesunken, doch zeigte dieselbe noch starke Farbenreaktion mit concentrirter Schwefelsäure. Es lag also trotz der langen Einwirkung immer noch ein Gemisch von Benzhydrylsäure und Benzylsäure vor.

Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure erhielt ich sofort reine Säure. Benzhydrylsäure wurde mit einem Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) im zugeschmolzenen Rohr drei Stunden auf 170° erhitzt. Der Inhalt wurde mit Wasser verdünnt, die theils krystallisirte, theils geschmolzene Säure in kohlensaurem Natrium gelöst, aus dieser Lösung mit Salzsäure gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist der theoretisch berechneten Menge gleich.

Die Säure ist in Wasser schwer löslich, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in kurzen feinen Nadeln, aus heissem verdünntem Alkohol in kleinen Blättchen. Sie schmilzt bei 107—108° und erstarrt sofort krystallinisch; in höherer Temperatur liefert sie ein Sublimat, das dem der Benzoylsäure gleicht. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure ohne jede Färbung auf. Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure geht sie glatt in Benzoylbenzoësäure über.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure gab folgende Zahlen:

0,1872 gaben 0,5428 CO_2 u. 0,0976 H_2O entspr. 79,19% C und 5,79% H.

Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2$
C	79,19	79,24
H	5,79	5,66.

Das Calcium-Salz $(C_{14}H_{11}O_2)Ca + H_2O$ wurde wie gewöhnlich dargestellt und wurde als krystallinisches weisses Pulver erhalten, das in Wasser und Alkohol sich leicht löst.

Analyse:

1) 0,2900 lufttrockne Substanz verlor bei 160—180° 0,0113 H^2O entspr. 3,89% H_2O.

2) 0,2787 wasserfreies Salz gab 0,0830 $CaSO_4$ entspr. 8,76% Ca.

Gefunden		Berechnet für $(C_{14}H_{11}O_2)Ca + H_2O$
H_2O	3,89	3,71
Ca	8,76	8,66.

Das Barium-Salz $(C_{14} H_{11} O_2)_2 Ba + 4 H_2 O$ ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich; es scheidet sich beim Erkalten einer heissen wässerigen Lösung in federigen Krystallen ab.

Analyse:

1) 0,1924 lufttrockenes Salz verlor bei 160—180° 0,0215 $H_2 O$ entspr. 11,17% $H_2 O$.

2) 0,1709 wasserfreies Salz gaben 0,0705 Ba $S O_4$ entspr. 24,25% Ba.

Gefunden		Berechnet für $(C_{14} H_{11} O_2)_2 Ba + 4 H_2 O$
$H_2 O$	11,17	11,41
Ba	24,25	24,50.

Das Silber-Salz $C_{14} H_{11} O_2 Ag$ wurde durch Fällen einer Calciumsalzlösung mit Silbernitrat als weisses lockeres Pulver erhalten. Es ist in Wasser und Alkohol in der Wärme etwas löslich und krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in feinen kurzen Nädelchen. Es ist wasserfrei. Eine Silberbestimmung ergab:

0,2145 bei 110° getrocknetes Salz hinterliess beim Glühen 0,0721 Ag entsprechend 33,61%; die Theorie verlangt 33,85% Ag.

---

m-Benzylbenzoësäure entsteht auch bei der Oxydation des m-Benzyltoluols durch Salpetersäure. Je 10 gr. Benzyltoluol wurden mit 100 gr. gew. Salpetersäure, die mit 3 Vol. Wasser verdünnt war, vier Tage am Rückflusskühler gekocht. Das Oxydationsprodukt bildet einen halbfesten Kuchen. Durch kohlensaures Natrium wurden die Säuren von Kohlenwasserstoff und Keton getrennt, die alkalische Lösung mit Aether ausgeschüttelt, um harzige Stoffe, Nitroprodukte des Kohlenwasserstoffs u. s. w. zu entfernen. Die vom Aether befreite Flüssigkeit wurde mit Thierkohle gekocht und mit Salzsäure gefällt, die freie Säure mit Zinn und Salzsäure gekocht, filtrirt, in kohlensaurem Natron gelöst und von neuem abgeschieden. Die so erhaltene Säure war zuerst ölig, erstarrte aber nach einiger Zeit theilweise krystallinisch. Heisses Toluol löste die ganze Menge auf und schied beim Erkalten den krystallinischen Theil aus, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 140—144° schmolz und ebenfalls ein Gemisch von p- und m-Benzoylbenzoësäure war.

Der amorphe Theil der Säure blieb im Toluol auch nach dem Erkalten gelöst; durch Concentration war eine krystallinische

Abscheidung nicht zu erlangen. Die Säure wurde durch Ausschütteln mit Ammoniakflüssigkeit dem Toluol entzogen, welches hierauf nach dem Abdestilliren keinen Rückstand mehr hinterliess. Die ammoniakalische Lösung wurde nochmals mit Thierkohle gekocht und nach dem völligen Erkalten mit Salzsäure gefällt. Die Säure fiel als ölige, harzige Masse aus, die auch nach mehrwöchentlichem Stehen nicht krystallinisch wurde. Alle Bemühungen waren vergeblich, sie durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln oder durch Ueberführen in Salze und Umkrystallisiren derselben aus Wasser und Alkohol in krystallinischen Zustand überzuführen. Die Salze bildeten bei gewöhnlicher Temperatur harte, spröde Körper, die beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol zu Harzen erweichten. Mit concentrirter Schwefelsäure gab die Säure nur eine schwachgrünliche Färbung; Benzhydrylsäure lag also nicht vor. Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure endlich wurde daraus ebenfalls das Säuregemisch von 140—144° Schmp. erhalten. So war hewiesen, dass ich es mit einem Gemisch von p- und m-Benzylbenzoësäure zu thun hatte, welches wahrscheinlich durch geringe, nicht zu entfernende Verunreinigungen am Krystallisiren verhindert wurde.

Darstellung der m-Benzylbenzoësäure aus Brom-metatoluylsäure und Benzol.

Aus m-Toluylsäure wurde die Säure $C_6H_4\begin{matrix}COOH\\CH_2Br\end{matrix}$ erhalten und diese mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in die Benzylsäure übergeführt nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\CH_2Br\end{matrix} + C_6H_6 = HBr + C_6H_4\begin{matrix}COOH\\CH_2C_6H_5\end{matrix}$$

Da ich nicht nöthig hatte, reine m-Toluylsäure anzuwenden und mir solche nach dem zeitraubenden Verfahren von Jacobsen [1]) darzustellen, vielmehr hoffen durfte, durch das gut krystallisirende Bariumsalz die m-Benzylsäure von beigemengter p-Säure zu befreien, wendete ich rohes, aus der p- und m-Verbindung bestehendes

[1]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. XI, 896 und XIV, 2349.

Xylol an. Anstatt aber die Oxydation desselben nach Brückner [1]) durch Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre vorzunehmen, wobei immer bedeutende Mengen von Iso- und Terephtalsäure entstehen, führte ich das Xylol zunächst in Xylylchlorid über, welches ich dann durch Kochen mit gew. Salpetersäure, die mit 3 Vol. Wasser verdünnt war, oxydirte. Die Oxydation erfolgt glatt, ohne dass sich erhebliche Mengen Iso- oder Therephtalsäure bilden. Nach 2-tägigem Kochen wurde die Säure abfiltrirt, durch Ausschütteln der ammoniakalischen Lösung mit Aether und durch Kochen mit Thierkohle etwas gereinigt.

Diese rohe Säure wurde nach dem Verfahren von Dittmar und Kekule [2]) in die gebromte Toluylsäure verwandelt, indem sie in einem langhalsigen Kolben im Oelbad auf 160—170° erwärmt und die Dämpfe von mehr als der berechneten Menge Brom mit Hülfe eines Aspirators langsam hindurchgesaugt wurden. Das krystallinisch erstarrende Produkt wurde ohne weitere Reinigung mit der 8-fachen Menge Benzol unter Zusatz von wenig $Al_2 Cl_6$ solange gelinde erwärmt, als noch Bromwasserstoff entwickelt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Natronlauge gut durchgeschüttelt, die alkalische Lösung vom Benzol getrennt. Durch überschüssige Salzsäure wurde die Säure ausgefällt, von neuem in Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht und nach dem erneuten Ausscheiden in das Bariumsalz übergeführt, welches nach häufigem Umkrystallisiren aus heissem Wasser reine m-Benzylbenzoësäure lieferte. Die Ausbeute beträgt höchstens 50% der theoretisch auf Toluylsäure berechneten Menge. Zur Darstellung der Säure ist der zuerst beschriebene, von der leicht zu erhaltenden Benzhydrylsäure ausgehende Weg bei weitem vorzuziehen.

---

[1]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. IX, 405.
[2]) Daselbst III, 894.

Weitere Bildungsweisen der m-Benzylbenzoësäure.

Die bisher beschriebenen Darstellungsarten der m-Benzoylbenzoësäure durch Oxydation des m-Benzyltoluols und der aus m-Toluylsäure erhaltenen Benzylsäure haben beide Xylol als Ausgangsmaterial.

Um unsere Kenntniss über die Entstehung der drei Benzoylsäuren zu erweitern, stellte ich noch folgende Versuche mit anderem Material an. Zur Trennung der Säuren wandte ich das von Rotering befolgte Verfahren an, welches sich immer noch als das beste erweist: die gesammte Säure wird in Ammoniak gelöst, mit Chlorbariumlösung die p-Säure ausgefällt, aus der Mutterlauge die Säure abgeschieden, wieder in Ammoniak gelöst, und mit Chlorbarium gefällt. Diese Operation wird 2—3 Mal wiederholt. Die Mutterlauge enthält dann m- und o-Säure. Ihre Calciumsalze werden mit absolutem Alkohol ausgekocht. Die letzte Spur p-Säure bleibt, eventuell mit etwas m-Säure als Calciumsalz des Säuregemisches vom Schmelzpunkt 140—144° zurück; aus dem gelösten Calciumsalze werden m- und o-Säure abgeschieden und durch Krystallisation getrennt.

1) Oxydation von Zincke'schem Benzyltoluol (aus Benzylchlorid und Toluol mit Zinkstaub.) Von rohem, mir von Herrn Prof. Zincke gütigst zur Verfügung gestellten Benzyltoluol wurden 70 gr. der bei 260—280° siedenden Fraktion mittels Fittig'scher Oxydationsmischung oxydirt, so zwar, dass je nach 3 Tagen die Oxydation unterbrochen und der unveränderte Kohlenwasserstoff und das Keton nach Trennung von den Säuren weiter oxydirt wurden, bis nur noch wenig Keton einoxydirt blieb. In dem Säuregemisch konnte ich nur p- und o-Säure, aber keine m-Säure auffinden.

2) Oxydation des Produkts der Einwirkung von Wasser auf Benzylchlorid.

Zincke[1]) hat nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Wasser auf Benzylchlorid in höherer Temperatur Chloride entstehen; neben solchen von höherem Moleküle namentlich:

$$C_6H_5 . CH_2Cl + ClCH_2 . C_6H_5 = HCl + C_6H_4 \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2C_6H_5 \end{matrix},$$

also chlorirte Benzyltoluole. Diese mussten durch Oxydation in Benzoylbenzoësäuren übergehen.

1 Vol. Benzylchlorid wurde mit 2 Vol. Wasser in zugeschmolzenen Röhren 8 Stunden auf 190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war ein schwerflüssiges, dunkles Oel. Unverändertes Benzylchlorid wurde im Wasserdampfstrom abdestillirt, der Rückstand mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt. Das Produkt wurde wie gewöhnlich behandelt; das im Chromoxyd Eingeschlossene wurde nicht berücksichtigt. Das erhaltene Säuregemisch bestand aus p- und o-Säure, etwa im Verhältniss, wie das Zincke'sche Benzyltoluol sie lieferte. Daneben war wenig m-Säure entstanden, deren Menge nur eben zur Identificirung hinreichte.

3) Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzoës.-Aethyl bei Gegenwart von Chlorzink.

Es wurde erwartet, dass Reaktion nach folgender Formel eintrat:

$$C_6H_5COCl + C_6H_5COOC_2H_5 = HCl + C_6H_4 \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CO . C_6H_5 \end{matrix}$$

30 gr. Benzoylchlorid wurden mit 32 gr. benzoësäurem Aethyl unter Zusatz von Chlorzink solange fast zum Sieden erhitzt, als noch Salzsäure-Entwickelung stattfand. Das halbfeste Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Natronlauge verseift, filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und aus dem Filtrat die Säure ausgefällt. Die Benzoësäure wurde im Wasserdampfstrom abdestillirt. Die rückständige Säure bestand nur aus m-Benzoylbenzoësäure. Die Ausbeute war gering, da das Benzoylchlorid sich zum grössten Theil condensirte und nur wenig des Benzoësäure-Aethers in die Reaktion eintrat. In noch höherem Grade

[1]) Siehe Seite 12.

tritt dieser ungünstige Verlauf ein bei Anwendung von Aluminiumchlorid, dann war, wie verschiedene Versuche zeigten, die Ausbeute noch geringer.

Zum Vergleich wiederholte ich die von Doebner[1]) kennen gelehrte Methode zur Darstellung der m-Säure. 38 gr. Benzoylchlorid wurden mit 30 gr. Benzoësäure-Anhydrid und Chlorzink erhitzt und das Produkt wie oben behandelt. Die Ausbeute war etwas besser, auch hier wirkt Aluminiumchlorid ungünstiger als Zinkchlorid. Im Uebrigen kann ich bestätigen, dass sich auch hier nur m-Säure, aber keine Spur von p- und o-Säure bildet.

4) Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzoës.-Aethyl, resp. Benzoës.-Anhydrid.

30 gr. Benzylchlorid wurden mit 36 gr. Benzoës.-Aethyl, resp. mit 27 gr. Benzoës.-Anhydrid unter Zusatz von Chlorzink erwärmt. Nach 3 Stunden war die Salzsäure-Entwickelung zu Ende und der Geruch nach Benzylchlorid vollständig verschwunden. Das halbfeste Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Natronlauge verseift. Nach dem Erkalten hatte sich die Masse in eine wässerige Lösung und in eine spröde, anthracenartige Masse geschieden.

Benzylchlorid condensirt sich also bei Gegenwart von Zinkchlorid energisch (Versuche mit Aluminiumchlorid gaben dasselbe Resultat), ohne das Benzoësäure-Aether, resp. Benzoësäure-Anhydrid an der Reaktion theilnehmen.

m-Tolylphenyl-keton.

Bei der Oxydation des m-Benzyltoluols bildet sich, wie bereits öfter erwähnt, neben Säuren das m-Tolylphenylketon.

Das durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltene Produkt wurde durch kohlensaures Natrium von den Säuren befreit. Unveränderter Kohlenwasserstoff und Keton bleiben grösstentheils ungelöst und werden von der alkalischen Lösung der Säuren getrennt, welcher durch Ausschütteln mit Aether noch eine kleine Menge entzogen werden kann. Ist die Oxydation durch Fittig'-

[1]) Siehe Seite 3.

sche Mischung bewirkt worden, so wird das Produkt durch Natronlauge von den Säuren getrennt. Das rückständige Chromoxyd, welches Kohlenwasserstoff und Keton beigemengt enthält, wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dieser nach dem Entwässern mit Chlorcalcium abdestillirt. Das rückständige Gemenge wird durch fraktionirte Destillation in Kohlenwasserstoff und Keton zerlegt.

Das m-Tolylphenylketon ist ein farbloses, schwach aromatisch riechendes Oel vom spec. Gewicht 1,088 bei 17,5° C. Es erstarrt bei Winterkälte nicht. Es siedet bei 745 mm. ba. bei 304—306° (Thermometerkugel im Dampf) bei 314—316° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Ador und Rilliet [1]) gaben den Siedepunkt zu 305—311° an. Es ist mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig.

Krystallisirte Nitroprodukte konnte ich nicht erhalten.

Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert es ebenfalls das Säuregemisch von 140—144° Schmelzpunkt. Es kann das nicht auffallen, da kleine Mengen von p-Keton durch fraktionirte Destillation nicht zu entfernen sind. Die über 310° siedenden Fraktionen schieden in der That nach längerem Stehen Krystalle ab, deren Menge zur Reindarstellung zu gering war, die aber offenbar aus p-Keton bestanden.

Analyse:

1) 0,2103 gaben im geschl. Rohr mit Cu O + O verbrannt. 0,6605 CO_2 und 0,1193 H_2O entspr. 85,65% C u. 6,30% H.

2) 0,2987, ebenso verbrannt, lieferten 0,9367 CO_2 und 0,1698 H_2O entspr. 85,52% C u. 6,24% H.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{12}O$.
C	85,65	85,52	85,71
H	6,30	6,24	6,12.

[1]) Siehe Seite 5.

RÉSUMÉ.

Die erhaltenen neuen Resultate sind:

1. m-Benzyltoluol wird mit geringer Menge der p-Verbindung gemischt leicht aus Benzol und dem Chlorid des Theer-Xylols mit Aluminiumchlorid erhalten. Es unterscheidet sich vom p-Benzyltoluol namentlich durch seine Dinitroverbindung und durch das Dinitro-m-Tolylphenylketon.
2. m-Benzoylbenzoësäure wird daraus durch Oxydation mit Chromsäure-Mischung nur in nicht befriedigender Menge erhalten. Sehr gut ist dagegen die Ausbeute, wenn das Bromid des Kohlenwasserstoffs oxydirt wird.
3. Die Trennung der m-Benzoylbenzoësäure von kleinen Mengen der p-Säure geschieht durch Reduktion mit Natriumamalgam, Reinigung des entstandenen m-benzhydrylsauren Natriums und Rückoxydation der daraus abgeschiedenen m-Benzhydrylbenzoësäure.
4. Reine m-Benzoylbenzoësäure schmilzt bei 161°. Die von Rotering erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 141° ist ein Gemisch von viel m- mit wenig p-Säure.
5. Bei der Oxydation des m-Benzyltoluols bildet sich ausserdem m-Tolylphenylketon.
6. Wenig m-Benzoylbenzoësäure entsteht ferner:
   a. Neben viel p- und wenig o-Säure bei der Oxydation des Produkts der Einwirkung von Wasser auf Benzylchlorid.
   b. Bei der Einwirkung von Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid auf Benzoësäure-Aether und Benzoylchlorid.
7. Durch Reduktion der m-Benzoylbenzoësäure entstehen m-Benzhydrylbenzoësäure und aus dieser m-Benzylbenzoësäure.
8. m-Benzylbenzoësäure wird auch erhalten aus Benzol und Brom-m-Toluylsäure mit Aluminiumchlorid.

Zur Darstellung der drei Säuren sind nur die unter 2. und (weniger gut) die unter 8. angegebenen Methoden geeignet.

Vorliegende Arbeit wurde in den letzten Semestern im chemischen Institut der Kgl. Universität zu Marburg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Th. Zincke bin ich für seine freundliche Unterstützung zu bestem Danke verpflichtet.

Plötz'sche Buchdruckerei, R. Nietschmann, Halle a/S.